

УДК 662.749.2:519.85(001.5)

DOI: 10.15372/KhUR2022401

EDN: BUCVZN

Изменение размера молекулярно-ориентированных доменов кокса после газификации

Д. И. АЛЕКСЕЕВ¹, А. Н. СМЕРНОВ², Д. А. ГОРЛЕНКО²¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Новотроицк (Россия)

E-mail: alekseev41047@mail.ru

²Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова,
Магнитогорск (Россия)

Аннотация

Прогнозирование физико-механических свойств металлургического кокса – важная задача с точки зрения его эффективного применения в доменном процессе, в химической промышленности, а также в качестве топлива. Развитием этой задачи является физическое обоснование формирования прочности его тела. Предложен метод оценивания распределения молекулярно-ориентированных доменов по размерам, а именно по показателям L_c (высота ламелей) и L_a (длина ламелей). В процессе анализа строения больших и малых доменов установлено, что большие домены менее реакционноспособны по сравнению с малыми. По этой причине возможно применять процесс газификации углекислым газом для того, чтобы удалять малые и оставлять большие домены в теле куска кокса. Результаты выполненных экспериментов свидетельствуют: после газификации в теле куска кокса остаются преимущественно крупные домены. Установлено, что показатели L_c и L_a возросли примерно в 1.5 раза.

Ключевые слова: кокс, молекулярно-ориентированные домены, показатели CRI и CSR

ВВЕДЕНИЕ

Задача прогнозирования показателей качества кокса по механическим свойствам известна достаточно давно [1, 2]. На первом этапе ее решения исследователи устанавливали факторы, влияющие на процесс коксования [3]. В историческом аспекте это позволило стабилизировать качество производимого кокса для доменного процесса. На втором этапе решения данной задачи определялись числовые параметры и зависимости, которые бы позволили количественно связать изменения независимых параметров с механическими характеристиками кокса. Итогом в указанном контексте стали всевозможные модели, которые позволили со-

поставлять качество кокса со стоимостью шихты, расходом конкретной марки коксующегося угля, т. е. реализовывать и решать задачи математического программирования и оптимизации [2–6]. В конечном счете подобный подход позволил рационально распределять коксующиеся угли между его потребителями и экономить особо ценные марки. Наиболее актуальным в настоящее время является развитие задачи о прогнозировании качества кокса посредством определения индекса ценности коксующихся марок углей. Данные индексы позволяют оценить качество кокса на основе присадки в базовую шихту интересующей марки угля. На основе индексов ценностей углей можно количественно оценить пригодность угольного сырья

для коксования. В практическом аспекте предполагалось, что индексы ценности угольного сырья будут применяться Федеральной антимонопольной службой России для доказательства демпинга на рынке коксующихся марок углей [6, 7]. В работах зарубежных авторов задача об индексах ценности углей формулируется следующим образом: прогноз качества кокса из коксующегося угля с любого месторождения и возможность прогноза качества кокса из “интернациональной” шихты [8–10].

Необходимо отметить, что в самом начале решения задачи о прогнозировании механических свойств кокса возник вопрос о том, как их оценивать. За основу испытания механических свойств были взяты условия применения кокса в доменном процессе. Применяемые в настоящее время на практике методы испытания кокса во вращающихся барабанах различной конструкции до конца теоретически не обоснованы. Например, не обоснованы конструкция барабана и масса пробы для испытания по показателям механической прочности кокса M_{10} и M_{25} (истираемость и дробимость соответственно). Аналогично, на наш взгляд, обстоит дело и с современными международными показателями CRI (coke reactivity index – показатель реакционной способности) и CSR (coke strength after reaction – показатель послереакционной прочности) [9–12].

В решении задачи по прогнозированию механических свойств кокса, по нашему мнению, наметился некоторый застой [9, 10]. Это связано с двумя причинами. Во-первых, все существующие

модели дают неудовлетворительную точность прогноза качества кокса из углей с новых месторождений и шахт [9, 10, 13]. С другой стороны, среди показателей, характеризующих уголь и кокс, не выявлено принципиально новых параметров, которые отражали бы их физико-химические свойства. На протяжении долгого времени в отечественных и зарубежных моделях используют одни и те же независимые параметры, но разные функции-регрессии [2, 8–10].

Нам представляется, что следующим этапом развития задачи о прогнозировании механических свойств кокса должно быть физическое обоснование формирования прочного тела кокса [14–25]. Исходя из этого представления возможно будет предсказывать групповые механические свойства по любому показателю (на сбрашивание, M_{10} и M_{25} , CRI и CSR) или осуществлять пересчет с одного параметра на другой. Кроме того, будет возможно предсказать реакционную способность кокса, что позволит расширить границы его применения в химической промышленности и в качестве топлива.

Ранее на основе анализа созданной нами физико-математической модели взаимосвязи между показателями CRI и CSR [18] была выдвинута гипотеза, что вариация показателей CRI и CSR между образцами кокса может быть вызвана различиями в распределении молекулярно-ориентированных доменов. В рамках этой гипотезы было высказано предположение, что тело кокса состоит из разных по величине молекулярно-ориентированных доменов (рис. 1), которое можно описать с помощью высоты пакетов ламелей (L_c). Причем механическую стойкость тела кокса, по нашему мнению, обеспечивают именно крупные домены. Это положение можно объяснить тем, что площадь сцепки крупных доменов максимальна, следовательно, требуются дополнительные механические воздействия для разрушения большого количества связей (разное количество зубцов-краев ламелей при образовании сцепки у малого и большого доменов, см. рис. 1). Кроме того, размеры доменов должны обуславливать различную реакционную способность (рис. 2). Крайние атомы углерода (обведены в круг, см. рис. 2) должны быть наиболее реакционноспособными, так как имеют не скомпенсированную электронную плотность по отношению к атомам углерода, находящимся внутри ламелей. Атомы углерода, находящиеся между крайними атомами угле-

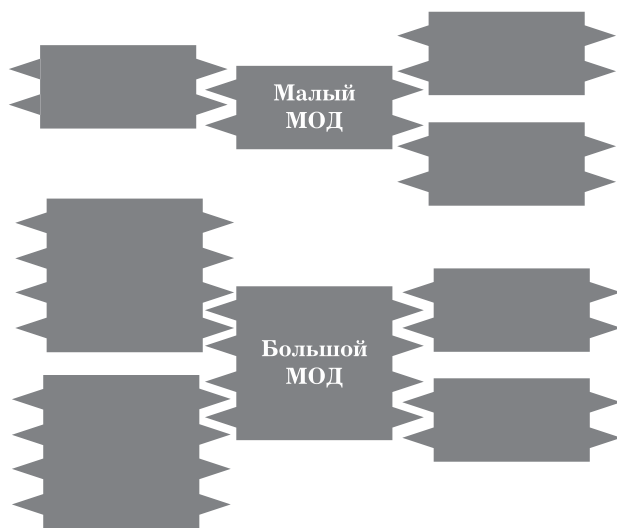


Рис. 1. Модель сцепки больших и малых молекулярно-ориентированных доменов (МОД) между собой.

рода (обведены в треугольник, см. рис. 2), должны быть менее реакционноспособными по сравнению с крайними, так как их электронная плотность частично компенсируется соседними ламелями. Нереакционноспособными должны быть атомы углерода, находящиеся внутри сетки ламелей, поскольку для того, чтобы вырвать атом углерода, находящийся в sp^2 -гибридизации, требуется разорвать четыре связи.

Низкую реакционную способность атомов углерода внутри ламелей можно объяснить убыванием длины доменов (показатель L_a) при газификации, т. е. реакция идет преимущественно по краям домена [22]. В случае малых доменов боковые атомы углерода в пачке ламелей становятся крайними, поэтому можно ожидать, что малые по размеру домены химически более активны, чем крупные.

Цель данной работы – экспериментальное изучение влияния газификации на распределение молекулярно-ориентированных доменов по показателям L_c (высота пакетов ламелей) и L_a (длина ламелей).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы кокса

Исследованию подвергали образцы кокса с промышленной коксовой батареей. Из первичной пробы, идущей на определение показателей CRI и CSR (ГОСТ Р 54250–2010), был отобран целый кусок кокса массой 20 г. Показатели качества исходной шихты, из которой был изготовлен кокс, а также самого кокса приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Кусок кокса разделили на четыре примерно равные части по 5 г. Две части кокса были оставлены в качестве параллелей исходного

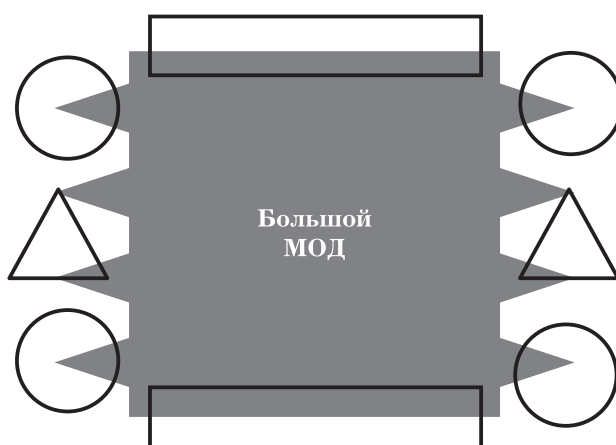


Рис. 2. Зоны в молекулярно-ориентированном домене (МОД) с различной реакционной способностью по отношению к окислителю: наиболее реакционно активные атомы, имеющие нескомпенсированную электронную плотность (обведены в круг); менее реакционноспособные атомы углерода в домене (обведены в треугольник); нереакционноспособные атомы углерода внутри ламелей домена (обведены в прямоугольник).

кокса (образцы кокса до газификации). Оставшиеся две части кокса были подвергнуты газификации. Исходные и газифицированные образцы кокса первоначально измельчали в ручной ступке до класса менее 0.1 мм, а затем для определения химического состава минеральной части образцов и проведения рентгеноструктурного анализа были измельчены на вибрационной шаровой мельнице MM 400 (Retsch, Германия). Размер крупности проб кокса после измельчения в шаровой мельнице составил менее 0.05 мм.

Далее образцы кокса были спрессованы с помощью автоматического пресса Fluxana Vaneox 40t (Fluxana, Германия) на подложке из борной кислоты с добавлением небольшого количества обезвоженного этилового спирта для предотвращения выкрашивания после снятия нагрузки.

ТАБЛИЦА 1

Показатели качества шихты для коксования

Влага, мас. %	Зольность, мас. %	Выход летучих веществ, %	Пластометрические показатели		Сера, мас. %	Содержание углерода, мас. %	R_0 , %	S_{OK} , %	Помол, %	Насыпная плотность, т/м ³
			X, мм	Y, мм						
9.0	9.7	26.58	34	20	0.47	80.78	0.987	31.0	79.5	0.781

Примечание. X – усадка испытуемого угля или шихты при превращении в полукокс в аппарате Сапожникова (ГОСТ 1186–2014); Y – толщина пластического слоя испытуемого угля или шихты, определяемая в аппарате Сапожникова (ГОСТ 1186–2014); R_0 – показатель отражения витринита в аншлиф-брикете под микроскопом (ГОСТ Р 55659–2013); S_{OK} – содержание фюзенизированных компонентов (ΣOK) на шихту без учета минеральной части (ГОСТ Р 55662–2013). К фюзенизированным компонентам относят мацералы инертенит (I) и 2/3 содержания семивитринита (Sv).

ТАБЛИЦА 2

Показатели качества кокса, подвергнутого газификации

Зольность, мас. %	Выход летучих веществ, %	CRI, %	CSR, %
12.3 %	0.9	35.9	45.2

Примечание. CRI и CSR – показатели реакционной способности и послереакционной прочности соответственно (ГОСТ Р 54250-2010).

Газификация

Газификацию кусков кокса осуществляли в сжигающем устройстве УС-7077 (СПЕКТРО ЛАБ, Беларусь). Аппарат позволяет проводить процесс газификации с контролем температуры и расхода газа. Максимальная температура, которую можно достичь в печи, составляет 1400 °С. Максимальная масса куска кокса, которая может помещаться в зону изотермического нагрева (1100 °С), составляет ~7 г. Углекислый газ (CO₂, чистота 98.8 %, второй сорт по ГОСТ 8050-85) подавался из баллона.

Химический анализ золы

Из исходной и газифицированной проб кокса, подготовленных для рентгеноструктурного анализа, были получены образцы золы. Озоление происходило в течение 1 ч при 815 °С в муфельной печи (ГОСТ Р 55661-2013). Химический состав основных компонентов минеральной части образцов кокса определен методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра ARL QUANT'X (Thermo Scientific, США, программный пакет WinTrace, анод трубки – стандартно Rh, дополнительно Ag, тип детектора – кремний-литиевый кристалл с электронным охлаждением).

Рентгеноструктурный анализ

Рентгенограммы образцов кокса регистрировали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с рентгеновской трубкой на основе хрома (длина волны харак-

теристического K_α-излучения λ = 0.228970 нм, шаг 0.02 град, время накопления 0.48 с). До начала испытаний образцов кокса была определена полуширина, соответствующая инструментальным погрешностям, которая составила 0.0055 рад.

Расчет значений размеров доменов производили по формуле Шеррера:

$$L_x = \frac{A\lambda}{B\cos\theta}$$

где L_x – это средний размер домена по высоте (L_c) или длине (L_a), нм; A – поправочный коэффициент, связанный с ориентацией плоскости кристалла, на которой происходит дифракция (для L_c A = 0.9, для L_a A = 1.89); λ – длина волны рентгеновского излучения (для хромового анода, как в нашем случае, λ = 0.228970 нм), нм; B – ширина на половине высоты пика, радиан по шкале 2θ; θ – угол, при котором пик достигает максимального значения, радиан по шкале 2θ/2.

Расчет числа ламелей (N) в молекулярно-ориентированном домене рассчитывали по формуле [24]

$$N = \frac{L_c}{d_{002}} + 1$$

где d₀₀₂ – расстояние между ламелями, нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлен состав минеральной части образцов кокса (зола).

Химический состав компонентов золы исходного и газифицированного кокса примерно одинаковый (см. табл. 3). Постоянство химического состава золы важно для обработки и последующего сопоставления результатов рентгеноструктурного анализа образцов исходного и газифицированного коксов. Фазы минеральных компонентов золы отображаются на рентгенограмме и могут внести погрешность при определении значений L_c и L_a в случае существенных различий в химическом составе.

На рис. 3 показан фрагмент рентгенограммы образцов кокса до и после газификации. Условия газификации и структурные характеристики этих образцов представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 3

Химический состав минеральной части образцов кокса до и после газификации

Газификация	Состав минеральной части образцов (зола), мас. %										
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SrO
До	9.3	50.6	4.9	1.2	28.9	1.2	0.1	1.8	0.2	1.1	0.1
После	10.9	47.7	6.5	1.7	26.7	1.2	0.1	1.7	0.2	2.5	0.1

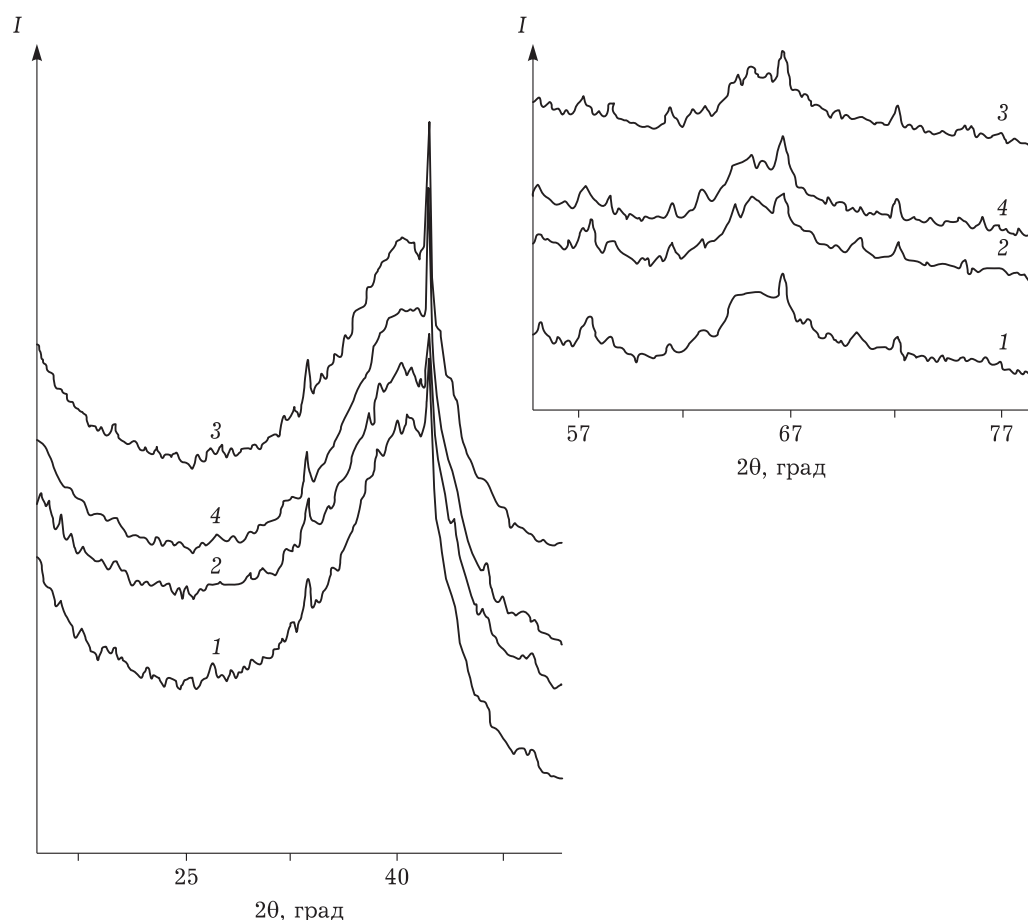


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы образцов кокса 1–4 до (1, 2) и после газификации (3, 4). Обозначения образцов см. табл. 4.

Результаты эксперимента (см. табл. 4) на качественном уровне подтверждают выдвинутые нами гипотезы. Мы полагали, что в основном будет только увеличение размера пакета ламелей L_c , однако аналогично произошло изменение длины кристаллита домена L_a . Последнее противоречит выводам работы [22], где в ходе газификации было установлено, что показатель L_a уменьшался. Возможно, это связано с тем, что в [22] проводили газификацию кокса с фракционным составом 1.4–2.0 мм. В нашем

эксперименте газификации был подвергнут целый кусок кокса диаметром ~22 мм. Совокупная площадь поверхности у частиц кокса с размером 1.4–2.0 мм со стороны краев ламелей больше, чем у цельного куска кокса размером 22 мм. Кроме того, после газификации кусок кокса сохраняет свою первоначальную геометрическую форму (с небольшими выкраиваниями), тогда как, например, кусок древесного угля при газификации уменьшается в своих размерах, т. е. в коксе реакция протекает на внутренних по-

ТАБЛИЦА 4

Условия газификации и структурные характеристики образцов до и после газификации

Образец	Температура газификации, °C	Объемный расход CO_2 , л/мин	Время газификации, ч	L_c , нм	L_a , нм	d_{002} , нм	N
1	Параллели без газификации	0	0	2.12	7.74	0.3444	7
2	То же	0	0	2.05	6.53	0.3439	7
3	1100	0.05	1	3.01	19.16	0.3430	10
4	1100	0.05	2	2.38	9.28	0.3425	8

Примечание. L_c и L_a – средний размер домена по высоте и длине соответственно; d_{002} – межплоскостное расстояние; N – число ламелей в домене.

верхностях куска, а у древесного угля – на периферии. По нашему мнению, геометрия куска кокса после газификации сохраняется за счет каркаса из доменов, выстраивающихся в цепочку. При этом зацепление происходит за счет краев ламелей (см. рис. 1). Цепочка не подвергается газификации, так как внешняя поверхность пакета доменов не реакционноспособна (см. рис. 2, зона, обведенная в прямоугольник). Образование каркаса позволяет “сохранить” сцепленные между собой домены при газификации. Все мелкие и не упорядоченные в длинные цепи домены в теле кокса реагируют в первую очередь. Таким образом, при газификации куска кокса должны “концентрироваться” крупные домены. Подобные рассуждения будут верифицированы в дополнительных экспериментах при газификации узкой фракции кокса с последующим определением гранулометрического состава.

Дальнейшее развитие исследований возможно в нескольких направлениях. В первую очередь, это осуществление газификации с вариацией времени реакции и температуры в реакторе. Кроме того, не исключены варианты механического разделения доменов или, например, разделения с помощью пенной флотации. Одним из возможных этапов работы будет изучение фракций кокса, образующихся после проведения анализа на CRI и CSR.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в данной работе исследования позволяют оценить перспективность тематики, связанной с уточнением распределения молекулярно-ориентированных доменов, исходя из выдвинутых гипотез. Приведены результаты газификации промышленного образца кокса. Показано, что с увеличением потери массы за счет газификации средняя величина молекулярно-ориентированных доменов в теле кокса возрастает. Установлено, что после газификации наблюдается увеличение среднего размера доменов промышленного кокса. Показатели L_c и L_a увеличились примерно в 1.5 раза, т. е. домен после газификации стал больше на две ламели, а его длина возросла наполовину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аммосов И. И., Еремин И. В., Сухенко С. И., Ощуркова Л. С. Расчет шихт для коксования на основе петрографических особенностей углей // Кокс и химия. 1957. № 12. С. 9–12.
- Смирнов А. Н., Петухов В. Н., Алексеев Д. И. Анализ принципов построения математических моделей для прогнозирования показателей качества кокса M_{25} и M_{10} с целью классификации и разработки концепции “гибридной модели” // Кокс и химия. 2015. № 5. С. 13–18.
- Щукин П. А. Исследование свойств металлургического кокса. М.: Металлургия, 1971. 184 с.
- Станкевич А. С., Станкевич В. С. Методика определения коксуемости и технологической ценности углей пластов и их смесей // Кокс и химия. 2012. № 1. С. 4–12.
- Станкевич А. С., Базегский А. Е. Оптимизация качества кокса ОАО “ЕВРАЗ ЗСМК” с учетом особенностей угольной сырьевой базы // Кокс и химия. 2013. № 10. С. 14–21.
- Липатников А. В., Шмелёва А. Е., Степанов Е. Н., Шнайдер Д. А. Оптимизация потребления угольного сырья на ПАО “ММК” на основе математического моделирования // Вестн. Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова. 2018. Т. 16, № 4. С. 30–38.
- Киселев Б. П. О некоторых аспектах угольной базы коксования России в 2008–2009 годах // Кокс и химия. 2009. № 12. С. 9–15.
- Diez M. A., Alvarez R., Barriocanal C. Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking // Int. J. Coal Geol. 2002. Vol. 50, No. 1–4. P. 389–412.
- North L., Blackmore K., Nesbitt K., Mahoney M. R. Methods of coke quality prediction: A review // Fuel. 2018. Vol. 219. P. 426–445.
- North L., Blackmore K., Nesbitt K., Mahoney M. R. Models of coke quality prediction and the relationships to input variables: A review // Fuel. 2018. Vol. 219. P. 446–466.
- Koval L., Sakurovs R. Variability of metallurgical coke reactivity under the NSC test conditions // Fuel. 2019. Vol. 241. P. 519–521.
- Степанов Ю. В., Попова Н. К., Кошкаров Д. А. Обсуждаем статью “О методе фирмы “Ниппон Стил Корпорейшн” – определения прочности кокса после газификации и индекса реакционной способности кокса” // Кокс и химия. 2005. № 5. С. 26–34.
- Киселёв Б. П., Стуков М. И., Ольшанецкий Л. Г., Леушин В. А., Тягунов Л. И. Метод прогноза и расчета состава угольных шихт. 1. Проверка и критическая оценка предложенных методов прогноза // Кокс и химия. 1990. № 3. С. 34–37.
- Nyathi M. S., Kruse R., Mastalerz M., Bish D. L. Nature and origin of coke quality variation in heat-recovery coke making technology // Fuel. 2016. Vol. 176. P. 11–19.
- Nyathi M. S., Kruse R., Mastalerz M., Bish D. L. Investigation of coke quality variation between heat-recovery and byproduct cokemaking technology // Energy Fuels. 2017. Vol. 27. P. 7876–7884.
- Gupta S., Ye Z., Kanniala R., Kerkkonen O., Sahajwalla V. Coke graphitization and degradation across the tuyere regions in a blast furnace // Fuel. 2013. Vol. 113. P. 77–85.
- Sakurovs R., Koval L., Grigore M., Sokolova A., de Campo L., Rehm C. Nanostructure of cokes // Int. J. Coal Geol. 2018. Vol. 188. P. 112–120.
- Alekseev D. I., Smirnov A. N., Chalyy K. I. A mathematical model of relation and origin of variation between CRI and CSR indexes // Paliva. 2021. Vol. 13, No. 3. P. 70–85.
- Numazawa Y., Saito Y., Matsushita Y., Aoki H. Large-scale simulation of gasification reaction with mass transfer for metallurgical coke: Model development // Fuel. 2020. Vol. 266. Art. 117080.
- Huang J., Guo R., Wang Q., Liu Z., Zhang S., Sun J. Coke solution-loss degradation model with non-equimolar diffusion and changing local pore structure // Fuel. 2020. Vol. 263. Art. 116694.

- 21 Smędowski Ł., Krzezińska M., Kwasny W., Kozanecki M. Development of ordered structures in the high-temperature (HT) cokes from binary and ternary coal blends studied by means of X-ray diffraction and Raman spectroscopy // *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25, No. 7. P. 3142–3149.
- 22 Kashiwaya Y., Ishii K. Kinetic analysis of carbon of coke gasification based on non-crystal/crystal ratio of carbon // *ISIJ International*. 1991. Vol. 31, No. 5. P. 440–448.
- 23 Созинов С. А., Попова А. Н., Дудникова Ю. Н., Исмагилов З. Р. Структура и текстура промышленных коксов: сравнительный анализ // *Кокс и химия*. 2021. № 10. С. 21–29.
- 24 Попова А. Н., Созинов С. А. Исследование микроструктуры кокса методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии // *Бутлеровские сообщения*. 2018. Т. 56, № 11. С. 82–89.
- 25 Попова А. Н. Методика расчета кристаллографических характеристик цейлонского графита методом рентгеновской дифракции // *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т. 51, № 7. С. 86–90.